

Japanese Patent Application Laid-Open (JP-A) No. 59-126300

(laid-open on July 20, 1984)

(Japanese Patent Application No. 58-1322 filed January 8, 1983;

Applicant: Fuji Photo Film Co., Ltd.)

The following is an excerpt from the specification of JP-A-59-126300.

"The object of the present invention is to provide a radiation image conversion panel which can provide an image having improved sharpness, and a method of manufacturing the radiation image conversion panel.

The above object can be achieved by the radiation image conversion panel of the present invention which is substantially formed by a substrate, and a phosphor-containing-resin layer which is provided on the substrate and contains a binder and a stimuable phosphor in a compositional ratio of from 1:25 to 1:100 (weight ratio), characterized in that the void ratio of the phosphor-containing-resin layer is a value which is 90% or less than the void ratio of a phosphor-containing resin layer of the above compositional ratio which is formed by an ordinary coating method under normal pressure.

Further, the above radiation image conversion panel can be manufactured by utilizing methods exemplified by:

- (1) a method of manufacturing a radiation conversion image panel of the present invention in which a sheet is subjected to a compressing processing, the sheet being substantially formed by a substrate, and a phosphor-containing resin layer which is provided on the substrate and which is formed by an ordinary coating method under normal pressure and in which a compositional ratio of a binder and a stimuable phosphor is 1:25 to 1:100 (weight ratio), and by subjecting the sheet to the compressing processing, the void ratio of the phosphor-containing

resin layer is 90% or less than the void ratio before the compressing processing; and

- (2) a method of manufacturing a radiation conversion image panel of the present invention in which a phosphor-containing resin layer is subjected to a compressing processing, the phosphor-containing resin layer being formed by an ordinary coating method under normal pressure and containing a binder and a stimuable phosphor in a compositional ratio of 1:25 to 1:100 (weight ratio), and by subjecting the phosphor-containing resin layer to the compressing processing, the void ratio of the phosphor-containing resin layer is made to be 90% or less than the void ratio before the compressing processing, and thereafter, the phosphor-containing resin layer is applied onto the substrate."

In the present application, bivalent europium-activated alkaline earth metal fluorohalide phosphors are given as examples of the stimuable phosphor used in the radiation image conversion panel of the present invention.

Further, in the present application, nitrocellulose, linear polyester, and mixtures thereof are given as examples of binders of the phosphor layer in the present invention.

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—126300

⑤ Int. Cl.³
G 21 K 4/00

識別記号

庁内整理番号
6656—2G

⑬ 公開 昭和59年(1984) 7月20日

発明の数 3
審査請求 未請求

(全 13 頁)

⑭ 放射線像変換パネルおよびその製造法

⑯ 発明者 宮原諄二

神奈川県足柄上郡開成町宮台79
8番地富士写真フイルム株式会
社内

⑰ 特 願 昭58—1322

⑱ 出 願 昭58(1983) 1月8日

⑲ 発 明 者 荒川哲

神奈川県足柄上郡開成町宮台79
8番地富士写真フイルム株式会
社内

⑳ 出 願 人 富士写真フイルム株式会社
南足柄市中沼210番地

㉑ 代 理 人 弁理士 柳川泰男

明 細 書

1. 発明の名称

放射線像変換パネルおよびその製造法

2. 特許請求の範囲

1. 支持体と、この支持体上に設けられた結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25~1:100(重量比)の範囲の蛍光体含有樹脂層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体含有樹脂層の空隙率が、通常の常圧下での塗布方法により形成される当該組成比の蛍光体含有樹脂層の空隙率の90%以下の値を有することを特徴とする放射線像変換パネル。

2. 上記輝尽性蛍光体が、二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体であることを特徴とする特許請求の範囲第1項記載の放射線像変換パネル。

3. 上記二価のユーロピウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体が、二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体であることを特徴とする特許請求の範囲第2項記載の放射線像

変換パネル。

4. 上記結合剤が、線状ポリエステルとニトロセルロースとの混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第3項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

5. 上記蛍光体含有樹脂層の空隙率の減少が、蛍光体含有樹脂層を圧縮処理することによりもたらされたものであることを特徴とする特許請求の範囲第1項乃至第4項のいずれかの項記載の放射線像変換パネル。

6. 支持体と、この支持体上に設けられた通常の常圧下での塗布方法により形成された結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25~1:100(重量比)の範囲の蛍光体含有樹脂層とから実質的に構成されているシートを圧縮処理することにより、該蛍光体含有樹脂層の空隙率を圧縮処理以前の空隙率の90%以下とすることを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。

7. 上記圧縮処理を、50~1500kg/cm²の圧力、そして常温以上かつ上記結合剤の融

点以下の温度にて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の放射線像変換パネルの製造法。

8. 上記圧縮処理を、300～700 kg/cm²の圧力、そして50～120℃の温度にて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第6項記載の放射線像変換パネルの製造法。

9. 上記圧縮処理を、カレンダーロールを用いて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第6項乃至第8項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

10. 上記圧縮処理を、ホットプレスを用いて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第6項乃至第8項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

11. 上記輝尽性蛍光体が、二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体であることを特徴とする特許請求の範囲第6項乃至第10項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

載の放射線像変換パネルの製造法。

16. 上記圧縮処理を、カレンダーロールを用いて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第13項乃至第15項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

17. 上記圧縮処理をホットプレスを用いて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第13項乃至第15項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

18. 上記輝尽性蛍光体が、二価のユーロビウム賦活アルカリ土類金属弗化ハロゲン化物系蛍光体であることを特徴とする特許請求の範囲第13項乃至第17項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

19. 上記結合剤が、線状ポリエステルとニトロセルロースとの混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第13項乃至第18項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、放射線像変換パネルおよびその製造

12. 上記結合剤が、線状ポリエステルとニトロセルロースとの混合物であることを特徴とする特許請求の範囲第6項乃至第11項のいずれかの項記載の放射線像変換パネルの製造法。

13. 通常の常圧下での塗布方法により形成された結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25～1:100(重量比)の範囲の蛍光体含有樹脂層を圧縮処理することにより、該蛍光体含有樹脂層の空隙率を圧縮処理以前の空隙率の90%以下としたのち、該蛍光体含有樹脂層を支持体上に付設することを特徴とする放射線像変換パネルの製造法。

14. 上記圧縮処理を、50～1500 kg/cm²の圧力、そして常温以上かつ上記結合剤の融点以下の温度にて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第13項記載の放射線像変換パネルの製造法。

15. 上記圧縮処理を、300～700 kg/cm²の圧力、そして50～120℃の温度にて行なうことを特徴とする特許請求の範囲第13項記

法に関するものである。さらに詳しくは、本発明は、支持体と、この支持体上に設けられた結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25～1:100(重量比)の範囲の蛍光体含有樹脂層とから実質的に構成されている放射線像変換パネル、およびその製造法に関するものである。

放射線像を画像として得る方法として、従来より銀塩感光材料からなる乳剤層を有する放射線写真フィルムと増感紙とを組合わせた、いわゆる放射線写真法が利用されている。最近、上記放射線写真法に代る方法の一つとして、たとえば、米国特許第3,859,527号明細書および特開昭55-12145号公報などに記載されているような輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法が注目されるようになった。この放射線像変換方法は、輝尽性蛍光体を有する放射線像変換パネル(蓄積性蛍光体シート)を利用するもので、被写体を透過した放射線、あるいは被検体から発せられた放射線を該パネルの輝尽性蛍光体に吸収させ、そののちに輝尽性蛍光体を可視光線および赤外線か

ら選ばれる電磁波（励起光）で時系列的に励起することにより、該輝尽性蛍光体中に蓄積されている放射線エネルギーを蛍光（輝尽発光）として放出させ、この蛍光を光電的に読取って電気信号を得、得られた電気信号を画像化するものである。

上述の放射線像変換方法によれば、従来の放射線写真法による場合に比較して、はるかに少ない被曝線量で情報量の豊富な放射線画像を得ることができるという利点がある。従って、この放射線像変換方法は、特に医療診断を目的とするX線撮影等の直接医療用放射線撮影において利用価値の非常に高いものである。

上記の放射線像変換方法に用いる放射線像変換パネルは、基本構造として、支持体と、その片面に設けられた蛍光体含有樹脂層とからなるものである。なお、この蛍光体含有樹脂層の支持体とは反対側の表面（支持体に面していない側の表面）には一般に、透明な保護膜が設けられていて、蛍光体含有樹脂層を化学的な変質あるいは物理的な衝撃から保護している。

（輝尽発光）を示す性質を有するものである。従って、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線は、その放射線量に比例して放射線像変換パネルの蛍光体含有樹脂層に吸収され、放射線像変換パネル上には被写体あるいは被検体の放射線像が放射線エネルギーの蓄積像として形成される。この蓄積像は、可視光線および赤外線から選ばれる電磁波（励起光）で励起することにより輝尽発光（蛍光）として放射させることができ、この輝尽発光を光電的に読み取って電気信号に変換することにより放射線エネルギーの蓄積像を画像化することが可能となる。

上記放射線像変換方法は、上述のように非常に有利な画像形成方法であるが、この方法に用いられる放射線像変換パネルも従来の放射線写真法に用いられる増感紙と同様に、感度の高いことおよび画質（鮮鋭度、粒状性など）の良好な画像を与えるものであることが望まれる。このうち、画像の鮮鋭度については、被写体あるいは被検体のより正確でかつ詳細な情報を得るという点から、得

る蛍光体含有樹脂層は、輝尽性蛍光体粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなるものである。そしてこの蛍光体含有樹脂層の支持体上への付設は、一般に以下に説明するような常圧下での塗布方法を利用して行なわれている。すなわち、輝尽性蛍光体粒子および結合剤を適当な溶剤中で混合分散して塗布液を調製し、この塗布液をドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどの塗布手段を用いて常圧下にて放射線像変換パネルの支持体上に直接塗布した後、塗膜から溶媒を除去することによって、あるいはあらかじめ塗布液をガラス板などの仮支持体の上に常圧下にて塗布し、次いで塗膜から溶媒を除去して蛍光体含有樹脂薄膜を形成させ、これを仮支持体から剝離して放射線像変換パネルの支持体上に接合することによって、蛍光体含有樹脂層の支持体上への付設が行なわれている。

蛍光体含有樹脂層中の輝尽性蛍光体粒子は、X線などの放射線を吸収したのち、可視光線および赤外線から選ばれる電磁波の照射を受けると発光

られる画像の鮮鋭度の少しでも向上した放射線像変換パネルの開発が望まれている。

本発明は、鮮鋭度の向上した画像を与える放射線像変換パネルおよびその製造法を提供することをその目的とするものである。

上記の目的は、支持体と、この支持体上に設けられた結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1：25～1：100（重量比）の範囲の蛍光体含有樹脂層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、該蛍光体含有樹脂層の空隙率が、通常の常圧下での塗布方法により形成される当該組成比の蛍光体含有樹脂層の空隙率の90％以下の値を有することを特徴とする本発明の放射線像変換パネルにより達成することができる。

また、上記の放射線像変換パネルは、

（1）支持体と、この支持体上に設けられた通常の常圧下での塗布方法により形成された結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1：25～1：100（重量比）の範囲の蛍光体含有樹脂層とから実質的に構成されているシートを圧縮処理すること

により、該蛍光体含有樹脂層の空隙率を圧縮処理以前の空隙率の90%以下とすることを特徴とする本発明の放射線像変換パネルの製造法、あるいは、

(2) 通常の常圧下での塗布方法により形成された結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25~1:100(重量比)の範囲の蛍光体含有樹脂層を圧縮処理することにより、該蛍光体含有樹脂層の空隙率を圧縮処理以前の空隙率の90%以下としたのち、該蛍光体含有樹脂層を支持体上に付設することを特徴とする本発明の放射線像変換パネルの製造法、

により代表される方法を利用することにより製造することができる。

次に本発明を詳しく説明する。

本発明は、結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25~1:100(重量比)の範囲にある放射線像変換パネルの蛍光体含有樹脂層の空隙率を、通常の常圧下での塗布方法により形成される当該組成比の蛍光体含有樹脂層の空隙率よりも一定

は被検体の放射線像に相当する放射線エネルギーの蓄積像が形成される。次に、この放射線像変換パネルに可視乃至赤外領域の電磁波(励起光)を照射すると、その照射を受けた蛍光体粒子は近紫外乃至可視領域の光を瞬時に放射する。この蛍光(輝尽発光)を、パネルの表面に近接して移動する光電子増倍管などの光電変換装置に直接入射させて電気信号に変換することにより目的の放射線エネルギーの蓄積像を画像などの形態で得ている。一般に、蛍光体層中に含まれる蛍光体の量が増大すれば発光量が増大し、従って感度が向上することは知られている。一方、鮮鋭度は蛍光体層の厚さに依存することも知られている。すなわち、蛍光体層が厚くなればなる程、蛍光体層中における励起光の拡散が顕著になり、照射目標の蛍光体粒子群よりも広い領域からの出力(蛍光)が記録される結果、その出力信号に基づいて形成される画像の鮮鋭度は低下することになる。従って、蛍光体層を薄くすれば鮮鋭度の向上した画像が得られることになる。

のレベル以下に減少させることにより、放射線像変換パネルの鮮鋭度の顕著な向上、すなわち放射線像変換パネルの使用時において、得られた電気信号を画像化した場合に画像の鮮鋭度の顕著な向上を実現するものである。

すなわち、通常の常圧下での塗布方法により支持体上に輝尽性蛍光体と結合剤とからなる蛍光体含有樹脂層(以下、単に蛍光体層と略す)を形成する際に、蛍光体層には空気が混入しやすく、このため蛍光体層中に空隙が生じる傾向がある。この空隙は、特に蛍光体粒子の回りに生じやすく、さらに、結合剤に対し蛍光体の含有量が増大するにつれて蛍光体粒子が密になり、蛍光体粒子間には空隙が多量生じやすくなるとの問題がある。

ところで、上記輝尽性蛍光体を用いる放射線像変換方法においては、被写体を透過した、あるいは被検体から発せられた放射線が放射線像変換パネルの蛍光体層に入射すると、蛍光体層に含有支持されている蛍光体の各粒子は、その放射線のエネルギーを吸収して、蛍光体層には被写体あるいは

本発明者の検討によれば、結合剤と輝尽性蛍光体との組成比が1:25~1:100(重量比)の範囲の蛍光体含有樹脂層とから実質的に構成されている放射線像変換パネルにおいて、蛍光体層の空隙率を、通常の常圧下での塗布方法により形成される当該組成比の蛍光体含有樹脂層の空隙率の90%以下とすることにより、蛍光体層中の蛍光体の密度を従来の放射線像変換パネルにおける蛍光体の密度よりも高くし、その結果として蛍光体層の厚さを薄くすることにより感度の減少を伴わずして、画像の鮮鋭度を顕著に向上させることができることが判明した。

また、本発明の放射線像変換パネルは、従来の放射線像変換パネルの蛍光体層における輝尽性蛍光体の密度よりも高密度の蛍光体層を有するものであるから、たとえば、本発明の放射線像変換パネルの蛍光体層が従来の放射線像変換パネルの蛍光体層と同一の層厚であれば、本発明の放射線像変換パネルの蛍光体層の方がより多く輝尽性蛍光体粒子を含有することができ、従って本発明の放

射線像変換パネルによれば、鮮鋭度を低下させることなく感度の向上が可能となる。すなわち、同一鮮鋭度の比較において、本発明の放射線像変換パネルは従来の放射線像変換パネルよりも高感度である。また逆に、同一感度の比較において、本発明の放射線像変換パネルは従来の放射線像変換パネルよりも高鮮鋭度である。

以上述べたような好ましい特性を持った本発明の放射線像変換パネルは、たとえば、次に述べるような方法により製造することができる。

本発明の放射線像変換パネルにおいて、蛍光体含有樹脂層は、基本的には蛍光体粒子を分散状態で含有支持する結合剤からなる層である。

輝尽性蛍光体は、先に述べたように放射線を照射した後、励起光を照射すると輝尽発光を示す蛍光体であるが、実用的な面からは波長が450～800nmの範囲にある励起光によって輝尽発光を示す蛍光体であることが望ましい。本発明の放射線像変換パネルに用いられる輝尽性蛍光体の例としては、

$\text{LnOX} : xA$ [ただし、LnはLa、Y、Gd、およびLuのうちの少なくとも一つ、XはClおよびBrのうちの少なくとも一つ、AはCeおよびTbのうちの少なくとも一つ、そして、xは、 $0 < x < 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭55-12145号公報に記載されている $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{\text{II}}x) \text{FX} : yA$ [ただし、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Zn、およびCdのうちの少なくとも一つ、XはCl、Br、およびIのうちの少なくとも一つ、AはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、およびErのうちの少なくとも一つ、そしてxは、 $0 \leq x \leq 0.6$ 、yは、 $0 \leq y \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭55-160078号公報に記載されている $\text{M}^{\text{II}}\text{FX} \cdot xA : y\text{Ln}$ [ただし、 M^{II} はBa、Ca、Sr、Mg、Zn、およびCdのうちの少なくとも一つ、AはBeO、MgO、CaO、SrO、BaO、ZnO、 Al_2O_3 、 Y_2

米国特許第3,859,527号明細書に記載されている $\text{SrS} : \text{Ce}$ 、 Sm 、 $\text{SrS} : \text{Eu}$ 、 Sm 、 $\text{ThO}_2 : \text{Er}$ 、および $\text{La}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ 、 Sm などの組成式で表わされる蛍光体。

特開昭55-12142号公報に記載されている $\text{ZnS} : \text{Cu}$ 、 Pb 、 $\text{BaO} \cdot x\text{Al}_2\text{O}_3 : \text{Eu}$ [ただし、 $0.8 \leq x \leq 1.0$]、および、 $\text{M}^{\text{II}}\text{O} \cdot x\text{SiO}_2 : A$ [ただし、 M^{II} はMg、Ca、Sr、Zn、Cd、またはBaであり、AはCe、Tb、Eu、Tm、Pb、Tl、Bi、またはMnであり、xは、 $0.5 \leq x \leq 2.5$ である]などの組成式で表わされる蛍光体。

特開昭55-12143号公報に記載されている $(\text{Ba}_{1-x-y}, \text{Mg}_x, \text{Ca}_y) \text{FX} : a\text{Eu}^{2+}$ [ただし、XはClおよびBrのうちの少なくとも一つであり、xおよびyは、 $0 < x + y \leq 0.6$ 、かつ $xy \neq 0$ であり、aは、 $10^{-6} \leq a \leq 5 \times 10^{-2}$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭55-12144号公報に記載されてい

O_3 、 La_2O_3 、 In_2O_3 、 SiO_2 、 Tl_2O_2 、 ZrO_2 、 GeO_2 、 SnO_2 、 Nb_2O_5 、 Ta_2O_5 、および ThO_2 のうちの少なくとも一種、LnはEu、Tb、Ce、Tm、Dy、Pr、Ho、Nd、Yb、Er、Sm、およびGdのうちの少なくとも一種、XはCl、Br、およびIのうちの少なくとも一種であり、xおよびyはそれぞれ $5 \times 10^{-3} \leq x \leq 0.5$ 、および $0 < y \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体。

特開昭56-116777号公報に記載されている $(\text{Ba}_{1-x}, \text{M}^{\text{II}}x) \text{F}_2 \cdot a\text{BaX}_2 : y\text{Eu}$ 、 zA [ただし、 M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、Xは塩素、臭素、およびヨウ素のうちの少なくとも一種、Aはジルコニウムおよびスカンジウムのうちの少なくとも一種であり、a、x、y、およびzはそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、および $0 < z \leq 10^{-2}$

である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭57-23673号公報に記載されている $(Ba_{1-x}M^{\text{II}}x)F_2 \cdot aBaXz : yEu, zB$ [ただし、 M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、 X は塩素、臭素、およびヨウ素のうちの少なくとも一種であり、 a, x, y 、および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-4} \leq y \leq 2 \times 10^{-1}$ 、および $0 < z \leq 2 \times 10^{-1}$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

特開昭57-23675号公報に記載されている $(Ba_{1-x}M^{\text{II}}x)F_2 \cdot aBaXz : yEu, zA$ [ただし、 M^{II} はベリリウム、マグネシウム、カルシウム、ストロンチウム、亜鉛、およびカドミウムのうちの少なくとも一種、 X は塩素、臭素、およびヨウ素のうちの少なくとも一種、 A は砒素および硅素のうちの少なくとも一種であり、 a, x, y 、および z はそれぞれ $0.5 \leq a \leq 1.25$ 、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $10^{-4} \leq y \leq 2 \times$

少なくとも一種のハロゲンを表わし；そして、 x は $10^{-4} \leq x \leq 0.5$ 、 y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭57-137374号明細書に記載されている $BaFX \cdot xA : yEu^{2+}$ [ただし、 X は、 Cl, Br 、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； A は、テトラフルオロホウ酸化合物の焼成物であり；そして、 x は $10^{-4} \leq x \leq 0.1$ 、 y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭57-158048号明細書に記載されている $BaFX \cdot xA : yEu^{2+}$ [ただし、 X は、 Cl, Br 、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； A は、ヘキサフルオロケイ酸、ヘキサフルオロチタン酸およびヘキサフルオロジルコニウム酸の一価もしくは二価金属の塩からなるヘキサフルオロ化合物群より選ばれる少なくとも一種の化合物の焼成物であり；そして、 x は $10^{-4} \leq x \leq 0.1$

10^{-1} 、および $0 < z \leq 5 \times 10^{-1}$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭56-167498号明細書に記載されている $M^{\text{III}}OX : xCe$ [ただし、 M^{III} は $Pr, Nd, Pm, Sm, Eu, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb$ 、および Bi からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり、 X は Cl および Br のうちのいずれか一方あるいはその両方であり、 x は $0 < x < 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭57-89875号明細書に記載されている $Ba_{1-x}M^{\text{I}}x \cdot Lx \cdot FX : yEu^{2+}$ [ただし、 M^{I} は、 Li, Na, K, Rb 、および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属を表わし； L は、 $Sc, Y, La, Ce, Pr, Nd, Pm, Sm, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Al, Ga, In$ 、および Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属を表わし； X は、 Cl, Br 、および I からなる群より選ばれる

1 、 y は $0 < y \leq 0.1$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭57-166320号明細書に記載されている $BaFX \cdot xNaX' : aEu^{2+}$ [ただし、 X および X' は、それぞれ Cl, Br 、および I のうちの少なくとも一種であり、 x および a はそれぞれ $0 < x \leq 2$ 、および $0 < a \leq 0.2$ である]の組成式で表わされる蛍光体、

本出願人による特願昭57-166696号明細書に記載されている $M^{\text{II}}FX \cdot xNaX' : yEu^{2+} : zA$ [ただし、 M^{II} は、 Ba, Sr 、および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； X および X' は、それぞれ Cl, Br 、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； A は、 V, Cr, Mn, Fe, Co 、および Ni より選ばれる少なくとも一種の遷移金属であり；そして、 x は $0 < x \leq 2$ 、 y は $0 < y \leq 0.2$ 、および z は $0 < z \leq 10^{-2}$ である]の組成式で表わされ

る蛍光体、

本出願人による特開昭57-184455号明細書に記載されている $M^I F X \cdot a M^I X \cdot b M^I X \cdot c M^I X \cdot x A : y E u$ [ただし、 M^I は Ba、Sr、および Ca からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ土類金属であり； M^I は Li、Na、K、Rb、および Cs からなる群より選ばれる少なくとも一種のアルカリ金属であり； M^I は Be および Mg からなる群より選ばれる少なくとも一種の二価金属であり； M^I は Al、Ga、In、および Tl からなる群より選ばれる少なくとも一種の三価金属であり；A は金属酸化物であり；X は Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり； X' 、 X'' 、および X''' は F、Cl、Br、および I からなる群より選ばれる少なくとも一種のハロゲンであり；そして、a は $0 \leq a \leq 2$ 、b は $0 \leq b \leq 10^{-2}$ 、c は $0 \leq c \leq 10^{-2}$ 、かつ $a + b + c \geq 10^{-4}$ であり；x は $0 < x \leq 0.5$ 、y は $0 < y \leq 0.2$ である]

線状ポリエステルとの混合物である。

蛍光体層は、たとえば、次のような塗布方法により支持体上に形成することができる。

まず上記の蛍光体粒子と結合剤とを適当な溶剤に加え、これを十分に混合して、結合剤溶液中に蛍光体粒子が均一に分散した塗布液を調製する。

塗布液調製用の溶剤の例としては、メタノール、エタノール、n-プロパノール、n-ブタノールなどの低級アルコール；メチレンクロライド、エチレンクロライドなどの塩素原子含有炭化水素；アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトンなどのケトン；酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸ブチルなどの低級脂肪酸と低級アルコールとのエステル；ジオキササン、エチレングリコールモノエチルエーテル、エチレングリコールモノメチルエーテルなどのエーテル；そして、それらの混合物を挙げることができる。

の組成式で表わされる蛍光体、

などを挙げることができる。

ただし、本発明に用いられる輝尽性蛍光体は上述の蛍光体に限られるものではなく、放射線を照射したのちに励起光を照射した場合に、輝尽発光を示す蛍光体であればいかなるものであってもよい。

また蛍光体層の結合剤の例としては、ゼラチン等の蛋白質、デキストラン等のポリサッカライド、またはアラビアゴムのような天然高分子物質；および、ポリビニルブチラール、ポリ酢酸ビニル、ニトロセルロース、エチルセルロース、塩化ビニリデン・塩化ビニルコポリマー、ポリメチルメタクリレート、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマー、ポリウレタン、セルロースアセテートブチレート、ポリビニルアルコール、線状ポリエステルなどような合成高分子物質などにより代表される結合剤を挙げることができる。このような結合剤のなかで特に好ましいものは、ニトロセルロース、線状ポリエステル、およびニトロセルロースと

塗布液における結合剤と蛍光体粒子との組成比は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体粒子の種類などによって異なるが、1:25乃至1:100（重量比）の範囲から選ばれ、そして特に1:25乃至1:85（重量比）の範囲から選ぶことが好ましい。

なお、塗布液には、上記塗布液中における蛍光体粒子の分散性を向上させるための分散剤、また、形成後の蛍光体層中における結合剤と蛍光体粒子との間の結合力を向上させるための可塑剤などの種々の添加剤が混合されていてもよい。そのような目的に用いられる分散剤の例としては、フタル酸、ステアリン酸、カプロン酸、親油性界面活性剤などを挙げることができる。そして可塑剤の例としては、燐酸トリフェニル、燐酸トリクレジル、燐酸ジフェニルなどの燐酸エステル；フタル酸ジエチル、フタル酸ジメトキシエチルなどのフタル酸エステル；グリコール酸エチルフタリルエチル、グリコール酸ブチルフタリルブチルなどのグリコール酸エステル；そして、トリエチレング

リコールとアジピン酸とのポリエステル、ジエチレングリコールとコハク酸とのポリエステルなどのポリエチレングリコールと脂肪族二塩基酸とのポリエステルなどを挙げることができる。

上記のようにして調製された蛍光体粒子と結合剤を含有する塗布液を、次に、支持体の表面に均一に塗布することにより塗布液の塗膜を形成する。この塗布操作は、通常の塗布手段、たとえばドクターブレード、ロールコーター、ナイフコーターなどを用いることにより行なうことができる。ついで、形成された塗膜を徐々に加熱することにより乾燥して、支持体上への蛍光体層の形成を完了する。蛍光体層の層厚は、目的とする放射線像変換パネルの特性、蛍光体粒子の種類、結合剤と蛍光体粒子との混合比などによって異なるが、通常は20μm乃至1mmとする。ただし、この層厚は、50乃至500μmとするのが好ましい。

なお、蛍光体含有樹脂層は、必ずしも上記のように支持体上に塗布液を直接塗布して形成する必要はなく、たとえば、別に、ガラス板、金属板、

ムである。このプラスチックフィルムにはカーボンブラックなどの光吸収性物質が練り込まれていてもよく、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質が練り込まれていてもよい。前者は高鮮鋭度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体であり、後者は高感度タイプの放射線像変換パネルに適した支持体である。

公知の放射線像変換パネルにおいて、支持体と蛍光体層の結合を強化するため、あるいは放射線像変換パネルとしての感度もしくは画質を向上させるために、蛍光体層が設けられる側の支持体表面にゼラチンなどの高分子物質を塗布して接着性付与層としたり、あるいは二酸化チタンなどの光反射性物質からなる光反射層、もしくはカーボンブラックなどの光吸収性物質からなる光吸収層を設けることも行なわれている。本発明において用いられる支持体についても、これらの各種の層を設けることができ、それらの構成は所望の放射線像変換パネルの目的、用途などに応じて任意に選択することができる。

プラスチックシートなどのシート（仮支持体）上に塗布液を塗布し乾燥することにより蛍光体層を形成したのち、これを、支持体上に押圧するか、あるいは接着剤を用いるなどして支持体と蛍光体層とを接合してもよい。

本発明において使用する支持体は、従来の放射線写真法における増感紙の支持体として用いられている各種の材料から任意に選ぶことができる。そのような材料の例としては、セルロースアセテート、ポリエステル、ポリエチレンテレフタレート、ポリアミド、ポリイミド、トリアセテート、ポリカーボネートなどのプラスチック物質のフィルム、アルミニウム箔、アルミニウム合金箔などの金属シート、通常の紙、バライタ紙、レジンコート紙、二酸化チタンなどの顔料を含有するビッグメント紙、ポリビニルアルコールなどをサイジングした紙などを挙げることができる。ただし、放射線像変換パネルの情報記録材料としての特性および取扱いなどを考慮した場合、本発明において特に好ましい支持体の材料はプラスチックフィルム

さらに、本出願人による特願昭57-82431号明細書に記載されているように、得られる画像の鮮鋭度を向上させる目的で、支持体の蛍光体層側の表面（支持体の蛍光体層側の表面に接着性付与層、光反射層、あるいは光吸収層などが設けられている場合には、その表面を意味する）に、凹凸が形成されていてもよい。

上記のようにして支持体上に形成された蛍光体含有樹脂層の空隙率は、次の（I）式により理論的に求めることができる。

$$V_{air} / V = \frac{(a+b)\rho_x \rho_y V - A(a\rho_y + b\rho_x)}{V[(a+b)\rho_x \rho_y - a\rho_y \rho_{air} - b\rho_x \rho_{air}]}$$

$$V[(a+b)\rho_x \rho_y - a\rho_y \rho_{air} - b\rho_x \rho_{air}] \quad \text{--- (I)}$$

（ただし、 V : 蛍光体層の全体積
 V_{air} : 蛍光体層中の空気体積
 A : 蛍光体の全重量
 ρ_x : 蛍光体の密度
 ρ_y : 結合剤の密度

ρ_{air} : 空気の密度

a : 蛍光体の重量

b : 結合剤の重量

さらに (I) 式において、 ρ_{air} は ~ 0 であるから、(I) 式は近似的に次の (II) 式で表わすことができる。

$$V_{air} / V = \frac{(a+b) \rho_x \rho_y V - A (a \rho_y + b \rho_x)}{V [(a+b) \rho_x \rho_y]}$$

— (II) —

(ただし、 V 、 V_{air} 、 A 、 ρ_x 、 ρ_y 、 a 、および b の定義は (I) 式と同じである)

本発明において、蛍光体含有樹脂層の空隙率は (II) 式により計算して求めた。

一例として、二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体および結合剤として線状ポリエステルとニトロセルロースとの混合物とからなる蛍光体含有樹脂層の支持体上への形成は、上記に述べた通常の常圧下での塗布方法により、そして具

上記の蛍光体含有樹脂層は、通常の常圧下での塗布方法により形成される蛍光体層の代表的な一例であり、用いる結合剤、蛍光体粒子、溶剤の種類を変えても、得られる蛍光体層の空隙率は大きく変化することはない。また、(II) 式の空隙率の計算において、塗布液に添加される添加剤は微量であるため無視することができる。さらに、蛍光体層の空隙率は通常実施されている塗布操作の範囲内であれば、塗布条件の変化にもあまり影響を受けない。

従って、蛍光体含有樹脂層の空隙率を変化させる最大の因子は、前記の (II) 式からも明らかのように結合剤と蛍光体との組成比 [(II) 式の定義における $b:a$ 、重量比] である。蛍光体含有樹脂層において結合剤に対する蛍光体粒子の比率が増大するほど、結合剤中に分散する蛍光体粒子間の平均距離は短くなりその間に空隙が生じやすくなる。従って、蛍光体含有樹脂層の空隙率は蛍光体の量が増えるにつれて増加する傾向にある。

本発明の放射線像変換パネルの製造法において

体的には例えば次のようにして行なわれる。

線状ポリエステルとニトロセルロースとの混合物と二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体 ($BaFBr:Eu^{2+}$) の粒子とを組成比が 1:40 (重量比) となるようにメチルエチルケトン中でプロペラミキサーを用いて十分に混合し、粘度が 30 P S (25℃) の塗布液を調製する。この塗布液をドクターブレードを用いてポリエチレンテレフタレート (支持体) 上に均一に塗布したのち、乾燥器内に入れ、器内の温度を 25℃ から 100℃ に徐々に上昇させて塗膜の乾燥を行なうことにより、支持体上に蛍光体含有樹脂層を形成する。

このようにして形成された結合剤と蛍光体との組成比が 1:40 の蛍光体含有樹脂層の空隙率は 29.4% であった。また、結合剤および蛍光体の使用量を変えること以外は上記と同様にして形成された結合剤と蛍光体との組成比が 1:80 の蛍光体含有樹脂層の空隙率は、32.6% であった。

は、次に、蛍光体層中に混入している空気の一部を除去などして空隙を減少させる。この空隙の減少は、たとえば、蛍光体層を圧縮処理することにより行なわれる。

蛍光体層の圧縮処理は、一般に 50 ~ 1500 kg/cm² の範囲の圧力で、常温 ~ 蛍光体層の融点付近の範囲の温度で加熱しながら行なわれる。圧縮時間は、30 秒 ~ 5 分の範囲にあることが好ましい。また、好ましい圧力は、300 ~ 700 kg/cm² であり、そして好ましい温度は、使用する結合剤などにより異なるが、50 ~ 120℃ である。

本発明の圧縮処理のために使用される圧縮装置の例としては、カレンダーロール、ホットプレスなど一般に知られているものを挙げることができる。たとえば、カレンダーロールによる圧縮処理は、支持体と蛍光体層からなるシートを、一定の温度に加熱したローラーの間を一定の速度で通過させることにより行なわれる。また、ホットプレスによる圧縮処理は、一定の温度に加熱した二枚

の金属板の間に上記シートを固定した後、両側から一定時間、一定の圧力をかけることにより行なわれる。ただし、本発明に用いられる圧縮装置はこれらのものに限られるものではなく、上記のようなシートを加熱しながら圧縮することのできるものであればいかなるものであってもよい。

なお、たとえば、仮支持体上に形成した蛍光体含有樹脂薄膜を圧縮処理する場合には、その薄膜を放射線像変換パネルの支持体上に付設する前に行なうことも可能である。その場合には、蛍光体含有樹脂薄膜単独、あるいは蛍光体含有樹脂薄膜と仮支持体との複合シートなどの形態にて圧縮処理し、次に、圧縮処理した蛍光体含有樹脂薄膜を放射線像変換パネルの支持体上に付設する。

なお、通常の放射線像変換パネルにおいては、支持体に接する側とは反対側の蛍光体層の表面に、蛍光体層を物理的および化学的に保護するための透明な保護膜が設けられている。このような透明保護膜は、本発明の放射線像変換パネルについても設置することが好ましい。

組成比の蛍光体含有樹脂層の空隙率の90%以下とする。

上記のように放射線像変換パネルにおける蛍光体含有樹脂層の空隙率を減少させることにより蛍光体層における蛍光体の密度は高くなり、従って蛍光体使用量が一定である場合蛍光体層は薄くなり、従って、感度の低下を伴わずして、得られる画像の鮮鋭度が著しく向上する。

次に本発明の実施例および比較例を記載する。ただし、これらの各例は本発明を制限するものではない。

[実施例1]

線状ポリエステル樹脂と硝化度11.5%のニトロセルロースとの混合物（結合剤）と輝光性の二価のユーロビウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体（BaFBr:Eu²⁺）の粒子とを1:40の重量組成比で混合し、メチルエチルケトンを添加した後プロペラミキサーを用いて充分に攪拌混合して、蛍光体粒子が均一に分散し、かつ粘度が30 P S（25℃）の塗布液を調製した。次に、二酸

透明保護膜は、たとえば、酢酸セルロース、ニトロセルロースなどのセルロース誘導体；あるいはポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラル、ポリビニルホルマール、ポリカーボネート、ポリ酢酸ビニル、塩化ビニル・酢酸ビニルコポリマーなどの合成高分子物質のような透明な高分子物質を適当な溶媒に溶解して調製した溶液を蛍光体層の表面に塗布する方法により形成することができる。あるいはポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン、塩化ビニリデン、ポリアミドなどから別に形成した透明な薄膜を蛍光体層の表面に適当な接着剤を用いて接着するなどの方法によっても形成することができる。このようにして形成する透明保護膜の膜厚は、約3乃至20μmとするのが望ましい。

以上に記載した方法によって代表される方法により製造される本発明の放射線像変換パネルの蛍光体含有樹脂層（結合剤と蛍光体との組成比は1:25~1:100の範囲である）の空隙率は、通常の常圧下での塗布方法により形成される当該

化チタンを練り込んだポリエチレンテレフタレートシート（支持体、厚み：250μm）をガラス板上に水平に置き、この支持体の上に塗布液をドクターブレードを用いて均一に塗布した。そして塗布後に、塗膜が形成された支持体を乾燥器内に入れ、この乾燥器の内部の温度を25℃から1,000℃に徐々に上昇させて、塗膜の乾燥を行なった。このようにして、支持体とこの支持体上に設けられた層厚が約300μmの蛍光層とからなるシートを得た。

次いで、支持体とこの支持体の片面に形成された蛍光体層とからなるシートを、カレンダーロールを用いて620kg/cm²の圧力、および100℃の温度で圧縮した。

そして、圧縮処理をした蛍光体層の上にポリエチレンテレフタレートの透明フィルム（厚み：12μm、ポリエステル系接着剤が付与されているもの）を接着剤層側を下に向けて置いて接着することにより、透明保護膜を形成し、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像

変換パネルを製造した。

〔実施例2〕

実施例1で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシートを、 420 kg/cm^2 の圧力および 100°C の温度で圧縮すること以外は、実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔実施例3〕

実施例1で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシートを、 620 kg/cm^2 の圧力および 80°C の温度で圧縮すること以外は、実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔実施例4〕

実施例1で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシ

ートを、 420 kg/cm^2 の圧力および 80°C の温度で圧縮すること以外は、実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔比較例1〕

実施例1で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシートを圧縮しないこと以外は、実施例1の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルの蛍光体層の体積および重量の測定値と、使用した蛍光体の密度(5.1 g/cm^3)および結合剤の密度(1.258 g/cm^3)とから、(II)式により蛍光体含有樹脂層の空隙率をそれぞれ計算して求めた。

各々の蛍光体含有樹脂層について得られた結果を第1表に示す。

第1表

	圧力 (kg/cm^2)	温度 ($^\circ\text{C}$)	空隙率 (%)	相対空隙率 (%)
実施例1	620	100	17.7	60.2
実施例2	420	100	19.3	65.5
実施例3	620	80	23.5	80.0
実施例4	420	80	26.0	88.4
比較例1	-	-	29.4	100

また、上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルを、次に記載する画像鮮鋭度試験により評価した。すなわち、放射線像変換パネルに、管電圧 80 KVP のX線を照射したのち、He-Neレーザ光(632.8 nm)で走査して蛍光体を励起し、蛍光体層から放射される輝光を蛍光を受光して電気信号に変換し、これを画像再生装置によって画像として再生して表示装置上に画

像を得た。得られた画像の変調伝達関数(MTF)を測定した。

得られた結果をまとめて第1図にグラフの形で示す。

第1図は、

A: 実施例1の放射線像変換パネルにおける空間周波数と鮮鋭度(MTF値)との関係、およびB: 比較例1の放射線像変換パネルにおける空間周波数と鮮鋭度(MTF値)との関係、をそれぞれ表わしている。

また、各々の放射線像変換パネルについて、得られた結果(空間周波数2サイクル/mmにおけるMTF値)を第2表に示す。

第2表

	鮮鋭度(%)
実施例1	34
実施例2	34
実施例3	33

実施例 4

3 3

比較例 1

3 2

〔実施例 5〕

線状ポリエステル樹脂と硝化度 11.5% のニトロセルローズとの混合物（結合剤）と輝光性の二価のユーロピウム賦活弗化臭化バリウム蛍光体（BaFBr:Eu²⁺）の粒子とを 1:80 の重量組成比で混合すること以外は、実施例 1 の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔実施例 6〕

実施例 5 で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシートを、420 kg/cm² の圧力および 100℃ の温度で圧縮すること以外は、実施例 5 の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変

換パネルを製造した。

上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルの蛍光体含有樹脂層の空隙率を、前記と同様の方法によりそれぞれ計算して求めた。

各々の蛍光体含有樹脂層について得られた結果を第 3 表に示す。

第 3 表

	圧力 (kg/cm ²)	温度 (℃)	空隙率 (%)	相対空隙率 (%)
実施例 5	620	100	21.7	86.6
実施例 6	420	100	23.0	70.7
実施例 7	620	80	27.7	85.0
実施例 8	420	80	29.2	89.5

換パネルを製造した。

〔実施例 7〕

実施例 5 で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシートを、620 kg/cm² の圧力および 80℃ の温度で圧縮すること以外は、実施例 5 の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔実施例 8〕

実施例 5 で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシートを、420 kg/cm² の圧力および 80℃ の温度で圧縮すること以外は、実施例 5 の方法と同様な処理を行なうことにより、支持体、蛍光体層、および透明保護膜から構成された放射線像変換パネルを製造した。

〔比較例 2〕

実施例 5 で製造された支持体とこの支持体上に設けられた蛍光体層とからなるシートと同一のシ

比較例 2	-	-	32.6	100
-------	---	---	------	-----

また、上記のようにして製造した各々の放射線像変換パネルを、前記の画像鮮鋭度試験により評価した。

各々の放射線像変換パネルについて、得られた結果（空間周波数 2 サイクル/mm における MTF 値）を第 4 表に示す。

第 4 表

	鮮鋭度 (%)
実施例 5	3.5
実施例 6	3.5
実施例 7	3.4
実施例 8	3.4
比較例 2	3.3

4. 図面の簡単な説明

第1図は、実施例1および比較例1で製造された放射線像変換パネルを用いて得られた画像の変調伝達関数(MTF)のグラフである。

第1図において、

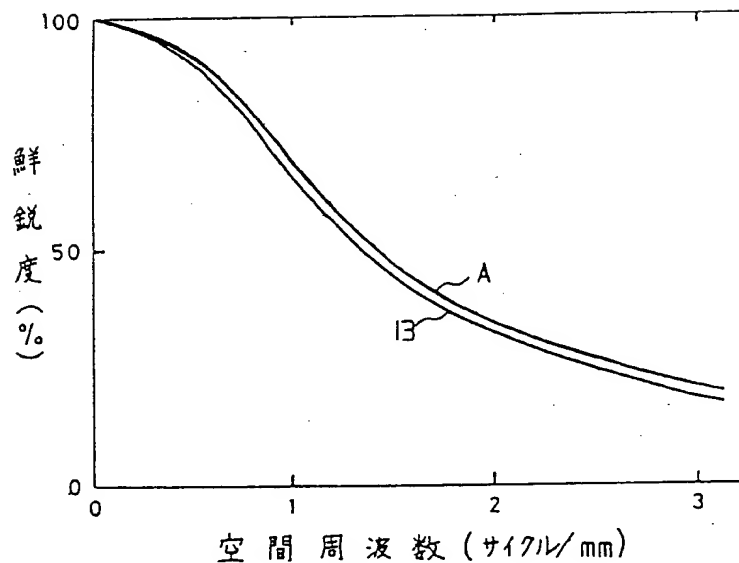
Aは、実施例1の放射線像変換パネル(本発明の放射線像変換パネル)における空間周波数と鮮鋭度(MTF値)との関係、および、

Bは、比較例1の放射線像変換パネル(通常の塗布方法により製造された放射線像変換パネル)における空間周波数と鮮鋭度(MTF値)との関係、

をそれぞれ表わしている。

特許出願人 富士写真フイルム株式会社

代理人 弁理士 柳川泰男



第1図